

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-015171

(43)Date of publication of application : 25.01.1994

(51)Int.Cl.

B01J 23/58
B01J 37/02
F23C 11/00

(21)Application number : 04-178160

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 06.07.1992

(72)Inventor : TSUKUDA IWAO
IMAI TETSUYA
YASUTAKE SATONOBU

(54) PRODUCTION OF OXIDATION CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an oxidation catalyst excellent in heat resistance even at high temp. by coating oxide such as silica and oxides of alkaline-earth elements on palladium oxide, mixing this palladium oxide and a binder to prepare a slurry, and then coating a honeycomb heat-resistant base body with this slurry.

CONSTITUTION: At least one kind of oxide selected from alumina, silica, titania, and zirconia, and oxides of alkaline-earth elements are coated on palladium oxide, which is then mixed with a binder to prepare a slurry. This slurry is applied on a honeycomb heat-resistant base body to produce an oxidation catalyst. Thus, an oxidation catalyst for combustion of gas such as hydrogen, CO, and hydrocarbons is obtd. Especially, methane which is bard to be oxidized among various combustible gases, can be oxidized at high efficiency even under conditions of low temp. and high ratio of gas flow rate/catalyst volume. Further, the catalyst can maintain excellent heat resistance even at temp. as high as $\geq 1000^{\circ}$ C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the oxidation catalyst characterized by coating a honeycomb-like heatproof base material with the slurry which mixed the oxidization palladium and the binder of an alumina, a silica, a titania, and a zirconia which made the oxide more than a kind, and the oxide of an alkaline earth element support at least.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] About the manufacture approach of the oxidation catalyst for burning gas, such as an oxidation catalyst, for example, hydrogen, a carbon monoxide, and a hydrocarbon, this invention is efficient under the conditions of low temperature, and a high high quantity of gas flow / catalyst volume ratio, can oxidize the methane which cannot oxidize most easily especially in various inflammable gas, and relates to the manufacture approach of an oxidation catalyst of having the thermal resistance which was moreover excellent also in the elevated temperature 1000 degrees C or more.

[0002]

[Description of the Prior Art] Recently in the oxidation catalyst, the oxidation catalyst which burns a low Btu gas, oil, a propane, methane, etc. is studied as part of low-NOx-combustion method development. This kind of catalyst has many which use ceramics, such as cordierite of a honeycomb mold, and a mullite, as a base material, are immersed in a palladium nitrate solution or a chloroplatinic acid solution, carry out [many] desiccation and baking after carrying out the wash coat of the support which uses an alumina, a silica, a titania, a zirconia, etc. as a principal component to this base material and calcinating it to it, and are obtained. However, although the early oxidation activity of such a conventional oxidation catalyst is high, it is lacking in thermal resistance and the problem that an activity fall is large is in it.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since the noble metals which are active ingredients will carry out sintering with heat and the active spot will decrease if it is used above 1000 degrees C, the conventional catalyst cannot be used practically.

[0004] This invention tends to offer the manufacture approach of an oxidation catalyst that thermal resistance was excellent also in the bottom of an elevated temperature, in view of a

Prior-art level.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention is the manufacture approach of the oxidation catalyst characterized by coating a honeycomb-like heatproof base material with the slurry which mixed the oxidization palladium and the binder of an alumina, a silica, a titania, and a zirconia which made the oxide more than a kind, and the oxide of an alkaline earth element support at least.

[0006] this invention — setting — the mixed rate of oxidization palladium (PdO) of an alumina, a silica, a titania, and a zirconia of having made the oxide of a kind (these are hereafter called support):alkaline earth element supporting at least — the range of 5:95–95:5 (weight ratio) — moreover (PdO which made the oxide of a support + alkaline earth element support), the mixed rate of :binder has the desirable range of 100:5–50 (weight ratio). The amount of support of the oxide of the alkaline earth element to oxidization palladium has the desirable range per [0.5] oxidization palladium 100 weight section – of 20 weight sections (it is hereafter described as 0.5 – 20wt%), and MgO, CaO, BaO, etc. are raised as an example of the oxide of an alkaline earth element.

[0007] Alumina sol, a silica sol, etc. are used as a binder. As a honeycomb-like heatproof base material Cordierite (2MgO, 2aluminum2 O3, and 5SiO2), A mullite (3aluminum2 O3 and 2SiO2) and MgO and aluminum 2O3, and TiO2 The becoming crystalline multiple oxide is used. Generally the amount of coats of the slurry by which coating is carried out to a these.honeycomb-like heatproof base material has the desirable range of per [30–300g] volume of 1l. of a honeycomb-like heatproof base material.

[0008]

[Function] By adding a binder and carrying out wet-grinding mixing of the oxidization palladium powder of an alumina, a silica, a titania, and a zirconia which made the oxide of an alkaline earth element support beforehand with the oxide more than a kind (support) at least, support and the oxidization palladium which made the oxide of an alkaline earth element support are atomized, and the slurry which carried out homogeneity distribution is obtained. The fall of activity is small, even if it is activity since the oxidation catalyst acquired by carrying out the wash coat of this to a honeycomb-like heatproof base material has the small particle diameter of oxidization palladium, and the coat of each particle of oxidization palladium is carried out with the oxide of an alkaline earth element, and it acts on support as barrier from which the oxide and support of an alkaline earth element prevent sintering of oxidization palladium since homogeneity distribution is carried out and it carries out long duration use under an elevated temperature.

[0009]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these examples at all.

(Example 1) 1000 degrees C after carrying out evaporation to dryness first, being immersed in a magnesium nitrate water solution and stirring the oxidization palladium of 100–200 meshes — calcinating — magnesium oxide — 1, 5, and 10wt(s)% — the supported oxidization palladium powder was obtained. 20g of this powder, silica sol (binder) 19g, and 350ml of ion exchange water After mixing with a ball mill for 3 hours respectively in addition to 80g of each support shown in Table 1, The wash coat of each obtained slurry was carried out to the cordierite (2MgO, 2aluminum2 O3, and 5SiO2) base material of the shape of a honeycomb which has 400 openings per 1 square inch (400 cels), it baked at 500 degrees C, and the oxidation catalysts 1–6 of a honeycomb mold were acquired. In addition, the coat of the amount of wash coats was carried out so that oxidization palladium (PdO) might be set to 50g per volume of 1l. of a honeycomb base material. Activity evaluation was performed for the catalyst calcinated at these catalysts and 1100 more degrees C for 1000 hours using methane 3% (remainder air) content gas under with 300,000h [of gas space velocity] – an inlet gas temperature [1 and catalyst bed inlet gas temperature of 400 degrees C] conditions, and the result of Table 2 was obtained.

[0010] (Example 2) Oxidation catalysts 7–12 were prepared by the same preparation approach as an example 1 using the calcium nitrate, the same, same activity evaluation as an example 1 was performed, and the result of Table 3 was obtained.
 [0011] (Example 3) Oxidation catalysts

13-18 were prepared by the same preparation approach as an example 1 using the barium nitrate, the same, same activity evaluation as an example 1 was performed, and the result of Table 4 was obtained.

[0012]

[Table 1]

表 1

担 体	比表面積 (m ² /g)
Al ₂ O ₃	7 0
Si O ₂	8 1
Ti O ₂	5 6
Zr O ₂	3 7
Ti O ₂ : Al ₂ O ₃ (2 5 : 7 5重量比)	9 8
Zr O ₂ : Al ₂ O ₃ (2 5 : 7 5重量比)	1 0 5

[0013]

[Table 2]

表 2

触媒	触 媒 組 成	転 化 率 (%)	
		1100℃焼成前	1100℃焼成後
1	[(5wt%MgO/PdO)+Al ₂ O ₃]/コーゼライト	100	88
2	[(1wt%MgO/PdO)+SiO ₂]/コーゼライト	100	87
3	[(10wt%MgO/PdO)+TiO ₂]/コーゼライト	100	88
4	[(5wt%MgO/PdO)+ZrO ₂]/コーゼライト	100	87
5	[(5wt%MgO/PdO)+TiO ₂ ・Al ₂ O ₃]/コーゼライト	100	89
6	[(5wt%MgO/PdO)+ZrO ₂ ・Al ₂ O ₃]/コーゼライト	100	90

[0014]
[Table 3]

表 3

触媒	触 媒 組 成	転 化 率 (%)	
		1100℃焼成前	1100℃焼成後
7	[(5wt%CaO/PdO)+Al ₂ O ₃]/コーゼライト	100	86
8	[(1wt%CaO/PdO)+SiO ₂]/コーゼライト	100	85
9	[(10wt%CaO/PdO)+TiO ₂]/コーゼライト	100	86
10	[(5wt%CaO/PdO)+ZrO ₂]/コーゼライト	97	84
11	[(5wt%CaO/PdO)+TiO ₂ ・Al ₂ O ₃]/コーゼライト	100	87
12	[(5wt%CaO/PdO)+ZrO ₂ ・Al ₂ O ₃]/コーゼライト	100	87

[0015]
[Table 4]

表 4

触媒	触媒組成	転化率 (%)	
		1100°C 焼成前	1100°C 焼成後
13	[(5wt%BaO/PdO)+Al ₂ O ₃]/コーゼライト	100	86
14	[(1wt%BaO/PdO)+SiO ₂]/コーゼライト	100	84
15	[(10wt%BaO/PdO)+TiO ₂]/コーゼライト	100	86
16	[(5wt%BaO/PdO)+ZrO ₂]/コーゼライト	98	85
17	[(5wt%BaO/PdO)+TiO ₂ ・Al ₂ O ₃]/コーゼライト	100	87
18	[(5wt%BaO/PdO)+ZrO ₂ ・Al ₂ O ₃]/コーゼライト	100	88

[0016] (Example of a comparison) aluminum 2O₃ shown in Table 1 support — the water solution of a palladium nitrate — being immersed — after desiccation — 500 degrees C — calcinating — PdO20wt% (support weight criteria) — supported PdO/aluminum 2O₃ It prepared and the wash coat of the slurry which mixed this powder, a silica sol, and ion exchange water, and was obtained was carried out to the cordierite base material like the example. In addition, the coat of the amount of wash coats was carried out so that per [PdO] volume of 1l. of a honeycomb base material might be set to 50g. Although the methane invert ratio was 100% before 1100-degree-C baking as a result of performing the activity evaluation same about this catalyst as an example, after 1100-degree-C baking was 65%.

[0017]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to this invention, the oxidation catalyst which was excellent in thermal resistance as compared with the catalyst by

the conventional process can be manufactured.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-15171

(43)公開日 平成6年(1994)1月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/58	M	8017-4G		
37/02	3 0 1 R	7821-4G		
F 2 3 C 11/00	3 0 6	7367-3K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-178160	(71)出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22)出願日	平成4年(1992)7月6日	(72)発明者	佃 岩夫 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
		(72)発明者	今井 哲也 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
		(72)発明者	安武 聡信 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
		(74)代理人	弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 酸化触媒の製造方法

(57)【要約】

【目的】 水素、一酸化炭素、炭化水素などのガスを燃焼させるための酸化触媒に関する。

【構成】 アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアの少なくとも一種以上の酸化物と、アルカリ土類元素の酸化物を担持させた酸化パラジウム及びバインダを混合したスラリをハニカム状耐熱基材にコーティングして酸化触媒を製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアの少なくとも一種以上の酸化物と、アルカリ土類元素の酸化物を担持させた酸化パラジウム及びバインダを混合したスラリを、ハニカム状耐熱基材にコーティングすることを特徴とする酸化触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は酸化触媒、例えば水素、一酸化炭素、炭化水素などのガスを燃焼させるための酸化触媒の製造方法に関し、特に各種可燃性ガスの中で最も酸化されにくいメタンを、低温、高いガス流量／触媒容積比の条件下で高効率で酸化することができ、しかも1000℃以上の高温においても優れた耐熱性を有する酸化触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化触媒において、最近では低NO_x燃焼法開発の一環として、低熱量ガス、オイル、プロパン、メタンなどを燃焼させる酸化触媒が研究されている。この種の触媒はハニカム型のコージェライトやムライトなどのセラミックスを基材とし、この基材にアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアなどを主成分とする担体をウォッシュコートして焼成したのち、硝酸パラジウム溶液や塩化白金酸溶液に浸漬して乾燥・焼成して得るものが多い。しかし、このような従来の酸化触媒は初期の酸化活性は高いが、耐熱性に乏しく、活性低下が大きいという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の触媒は1000℃以上で使用すると活性成分である貴金属が熱によりシンタリングし、活性点が低減するため実用上使用することができない。

【0004】本発明は従来の技術水準に鑑み、高温下でも耐熱性の優れた酸化触媒の製造方法を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明はアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアの少なくとも一種以上の酸化物と、アルカリ土類元素の酸化物を担持させた酸化パラジウム及びバインダを混合したスラリを、ハニカム状耐熱基材にコーティングすることを特徴とする酸化触媒の製造方法である。

【0006】本発明において、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアの少なくとも一種（以下、これらを担体という）：アルカリ土類元素の酸化物を担持させた酸化パラジウム（PdO）の混合割合は5：95～95：5（重量比）の範囲が、また（担体+アルカリ土類元素の酸化物を担持させたPdO）：バインダの混合割合は100：5～50（重量比）の範囲が好ましい。酸化パラジウムに対するアルカリ土類元素の酸化物の担持量は

酸化パラジウム100重量部当たり0.5～20重量部（以下、0.5～20wt%と記す）の範囲が好ましく、アルカリ土類元素の酸化物の一例としてはMgO、CaO、BaOなどがあげられる。

【0007】バインダとしてはアルミナゾル、シリカゾルなどが使用され、ハニカム状耐熱基材としてはコージェライト（2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂）、ムライト（3Al₂O₃・2SiO₂）及びMgO、Al₂O₃、TiO₂よりなる結晶性複合酸化物などが使用され、これらハニカム状耐熱基材にコーティングされるスラリのコート量は一般的にハニカム状耐熱基材の容積1リットル当たり30～300gの範囲が好ましい。

【0008】

【作用】アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアの少なくとも一種以上の酸化物（担体）と、予めアルカリ土類元素の酸化物を担持させた酸化パラジウム粉末とを、バインダを添加して湿式粉碎混合することにより、担体とアルカリ土類元素の酸化物を担持させた酸化パラジウムは微粒子化し、かつ均一分散したスラリーが得られる。これをハニカム状耐熱基材にウォッシュコートして得られた酸化触媒は酸化パラジウムの粒子径が小さいため活性であり、また、酸化パラジウムの各粒子はアルカリ土類元素の酸化物でコートされ、かつ、担体に均一分散しているため、アルカリ土類元素の酸化物及び担体が酸化パラジウムのシンタリングを阻止するバリアとして作用し、高温下で長時間使用しても活性の低下は小さい。

【0009】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何等限定されるものではない。

（実施例1）まず、100～200メッシュの酸化パラジウムを硝酸マグネシウム水溶液に浸漬し、攪拌しながら蒸発乾固させた後、1000℃で焼成して酸化マグネシウムを1.5及び10wt%担持した酸化パラジウム粉末を得た。この粉末20gとシリカゾル（バインダ）19g及びイオン交換水350ミリリットルを、表1に示す各担体80gに各々加えてボールミルにて3時間混合したのち、得られた各スラリを1平方インチ当たり400個の開口部（400セル）を有するハニカム状のコージェライト（2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂）基材にウォッシュコートし、500℃で焼付けてハニカム型の酸化触媒1～6を得た。なお、ウォッシュコート量はハニカム基材の容積1リットル当たり酸化パラジウム（PdO）が50gとなるようにコートした。これらの触媒及びさらに1100℃で1000時間焼成した触媒を、メタン3%（残部空気）含有ガスを用い、ガス空間速度300,000h⁻¹、触媒層入口ガス温度400℃の条件下で活性評価を行い、表2の結果を得た。

【0010】（実施例2）硝酸カルシウムを用いて実施例1と同じ調製方法で酸化触媒7～12を調製し、同じ

3

4

く実施例1と同様の活性評価を行い表3の結果を得た。 *く実施例1と同様の活性評価を行い表4の結果を得た。

【0011】(実施例3) 硝酸バリウムを用いて実施例

【0012】

1と同じ調製方法で酸化触媒13~18を調製し、同じ*

【表1】

表 1

担 体	比表面積 (m ² /g)
Al ₂ O ₃	70
SiO ₂	81
TiO ₂	56
ZrO ₂	37
TiO ₂ : Al ₂ O ₃ (25 : 75重量比)	98
ZrO ₂ : Al ₂ O ₃ (25 : 75重量比)	105

【0013】

20 【表2】

表 2

触媒	触 媒 組 成	転 化 率 (%)	
		1100℃焼成前	1100℃焼成後
1	[(5wt%MgO/PdO)+Al ₂ O ₃]/コージェライト	100	88
2	[(1wt%MgO/PdO)+SiO ₂]/コージェライト	100	87
3	[(10wt%MgO/PdO)+TiO ₂]/コージェライト	100	88
4	[(5wt%MgO/PdO)+ZrO ₂]/コージェライト	100	87
5	[(5wt%MgO/PdO)+TiO ₂ ・Al ₂ O ₃]/コージェライト	100	89
6	[(5wt%MgO/PdO)+ZrO ₂ ・Al ₂ O ₃]/コージェライト	100	90

【表3】

表 3

触媒	触 媒 組 成	転 化 率 (%)	
		1100℃焼成前	1100℃焼成後
7	[(5wt%CaO/PdO)+Al ₂ O ₃]/コーゼライト	100	86
8	[(1wt%CaO/PdO)+SiO ₂]/コーゼライト	100	85
9	[(10wt%CaO/PdO)+TiO ₂]/コーゼライト	100	86
10	[(5wt%CaO/PdO)+ZrO ₂]/コーゼライト	97	84
11	[(5wt%CaO/PdO)+TiO ₂ ・Al ₂ O ₃]/コーゼライト	100	87
12	[(5wt%CaO/PdO)+ZrO ₂ ・Al ₂ O ₃]/コーゼライト	100	87

【表4】

表 4

触媒	触媒組成	転化率 (%)	
		1100℃焼成前	1100℃焼成後
13	[(5wt%BaO/PdO)+Al ₂ O ₃]/コーゼライト	100	86
14	[(1wt%BaO/PdO)+SiO ₂]/コーゼライト	100	84
15	[(10wt%BaO/PdO)+TiO ₂]/コーゼライト	100	86
16	[(5wt%BaO/PdO)+ZrO ₂]/コーゼライト	98	85
17	[(5wt%BaO/PdO)+TiO ₂ ・Al ₂ O ₃]/コーゼライト	100	87
18	[(5wt%BaO/PdO)+ZrO ₂ ・Al ₂ O ₃]/コーゼライト	100	88

【0016】(比較例)表1に示すAl₂O₃担体を硝酸パラジウムの水溶液に浸漬し、乾燥後500℃で焼成し、PdO20wt% (担体重量基準)担持したPdO/Al₂O₃を調製し、実施例と同様、この粉末とシリカゾル及びイオン交換水を混合して得られたスラリーをコーゼライト基材にウォッシュコートした。なお、ウォッシュコート量はハニカム基材の容積1リットル当たりPdOが50gとなるようにコートした。この触媒に

ついて実施例と同様の活性評価を行なった結果、メタン転化率は1100℃焼成前100%であったが、1100℃焼成後は65%であった。

【0017】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、従来の製法による触媒に比較して耐熱性に優れた酸化触媒を製造することができる。